

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської підготовки  
Кафедра загальної та теоретичної фізики

Магістерська кваліфікаційна робота

на тему: «ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ВИЯВЛЕННЯ ТА ОПИСУ ДОМІШКОВОЇ  
КОМПОНЕНТИ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ»

Виконав студент 2 курсу групи МТЗ-18  
спеціальності 183 «Технології захисту  
навколишнього середовища»  
Лукомбо Жозуе Калебе Гомес  
\_\_\_\_\_

Керівник д.ф.-м. н., професор  
Герасимов Олег Іванович  
Рецензент д.ф.-т.н. професор  
Софронков Олександр Наумович  
\_\_\_\_\_

МІНІСТРЕСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської підготовки

Кафедра загальної та теоретичної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва)

(наказ № 235-С, від 18.10.2019)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та  
теоретичної фізики Герасимов О. І.

“ 28 ” 10 2019 р

**ЗАВДАННЯ  
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТА**

Лукомбо Жозуе К.Г

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: *Теоретична модель виявлення та опису домішкової компоненти бінарної системи.*

керівник роботи д.ф-м.н, проф. Герасимов Олег Іванович

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ 18 ” жовтня

2019 року №\_235-С

2. Срок подання студентом роботи 10 грудня 2019 р.

3. Вихідні дані до роботи

## 1. Перелік графічного матеріалу (з точним значенням обов'язкових креслень)

Рис 3.1- КВІ для сумішей бензолу (1) і толуолу (2) при 313 К (верх), метанетіолу (1) і диметилсульфіду (2) при 288 К (середина), а також метанолу (1) і бензолу (2) при 308 К (дно). Експериментальні КВІ відображаються у вигляді суцільних ліній для  $G_{11}$  (кола),  $G_{22}$  (квадрати) та  $G_{12}$  (трикутники), тоді як пунктирні лінії представляють результати рішення СІ [Eq. 2.2], і символи відповідають даним моделювання. Експериментальні КВІ визначалися з літературних даних (посилання 37, 39, 48), як описано раніше (посилання 29, 30, 31). Рис 3.2 - Центр отриманий при моделюванні бензолу (1) та толуолу (2) при 313 К. для мольної частки  $x_2 = 0,5$  відображаються у верхній панелі. для мольної частки  $x_2 = 0,5$  порівнюють з розподілами, отриманими для чистих розчинників при тій же температурі на нижній панелі. Рис 3.3 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні метанетіолу (1) та диметилсульфіду (2) при 288 К. На верхній панелі відображаються для мольної частки  $x_2 = 0,5$ . Для мольної частки  $x_2 = 0,5$  порівнюють з розподілами, отриманими для чистих розчинників при тій же температурі на нижній панелі. Рис 3.4 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні бензолу (1) та метанолу (2) при 308 К. Для мольної частки  $x_2 = 0,5$  відображаються у верхній панелі. Для мольної частки  $x_2 = 0,5$  порівнюють з розподілами, отриманими для чистих розчинників при тій же температурі в середній панелі. МОН-МОН відображається як функція мольної фракції метанолу в нижній панелі. Рис 3.5 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні четвертинної суміші ( $x_i = 0,25$ ) бензолу, толуолу, метанетіолу та диметилсульфіду при 300 К. Рис 3.6 - Порівняння між імітованими КВІ та СІ КВІ [урівн. 2.2] для двох бінарних ідеальних розчинів (відкритих кіл), одного ненідеального бінарного розчину та одного четвертинного розчину використовуваного в цьому дослідженні. Всі дані стосуються еквімолярних сумішей. Рис 4.1 - Графік залежності парціального структурного фактора  $S_{12}$  (0) від концентрації компонентів (для розчину  $CCl_4 / CHCl_3$ ).

Дата видачі завдання 28. 10.2019р.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва етапів дипломного проекту (магістерської роботи)	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання	
			За 4-х бально ю шкало ю	%
1	Огляд новітніх літературних джерел за темою дипломного проекту	3 1.10.2019		
2	Узагальнення основних теоретичних положень проекту	29.10.2019		
3	Рубіжна атестація	18.-23.11.2019		
4	Попередній захист кваліфікаційної роботи	19.12.2019		
5	Перевірка на плагіат	12.-14.12.2019		
6	Рецензування	19.-20.12.2019		
7	<b>Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)</b>			

Магістр Лукомбо Жозуе К.Г.

Керівник проекту Герасимов О.І. д. ф-м.н, проф.

## АНОТАЦІЯ

**«Теоретична модель виявлення та опису домішкової компоненти бінарної системи»**

**Актуальність теми.** У більшості задач про навколишнє середовище (зокрема про його захист) ми маємо справу з багатоконпонентними, полідисперсними багатofізичними системами. Діагностики (вивчення) таких систем спирається на базові моделі, які дозволяють параметризувати дані вимірів в термінах параметрів, що характеризують окремі чисті компоненти (reference data). Побудова таких моделей є вельми складною задачею і, як правило, спирається на наявність феноменологічної інформації і декількох альтернативних джерел. Тому тема роботи є актуальною для задач галузі і створює інтерес у загальному сенсі статистичної фізики.

**Метою магістерської роботи** є розбудова моделі двох-компонентної суміші, як б спиралась частково на статистичні уявлення про бі-компонентну систему, і використовувала б експериментальні дані про надлишкову ізотермічну стисливість, яка припускає безпосередні виміри.

Побудована теорія пропонується до застосування у вигляді, коли вихідна інформація подається в термінах парціального структурного фактору суміші, поведінка якого характеризує наявність і властивості домішкової компоненти.

**Ключові слова:** бінарна система, теорія Кірквуда-Баффа, надлишкова стисливість, парціальні структурні фактори

Научний керівник: д.ф-м. н., професор Герасимов О. І.

Робота містить:

Сторінок - 33

Таблиць – 1

Рисунків - 7

Літературних посилань - 7

## SUMMARY

**« Theoretical model of detection and description of impurity component of a binary system»**

Topic Relevance. In most environmental problems (including its protection), we are dealing with multi-component, polydispersed multi-physical systems. Diagnosis (study) of such systems is based on basic models that allow parameterization of measurement data in terms of parameters characterizing individual pure components (reference data). The construction of such models is very difficult and, as a rule, relies on the availability of phenomenological information and several alternative sources. Therefore, the topic of work is relevant to the tasks of the industry and creates interest in the general sense of statistical physics.

The purpose of the master's thesis is to develop a model of a two-component mixture, as if based partly on the statistical concept of a bi-component system, and to use experimental data on excess isothermal compressibility, which implies direct measurements.

The constructed theory is proposed for use in the form when the initial information is given in terms of the partial structural factor of the mixture, whose behavior characterizes the presence and properties of the impurity component.

**Keywords:** Binary System, Kirkwood-Buffa Theory, Excessive Compression, Partial Structural Factors

Scientific adviser: Ph.D. Professor, Gerasymov OI

The work contains:

Pages -33

Tables – 1

Drawings -7

References -7



## ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
1 ОГЛЯД.....	11
2 ПОСТАНОВА ЗАДАЧІ .....	12
2.1 Теорія Кірквуда-Баффа .....	12
2.2 Інтегралі Кірквуда-Баффа .....	13
2.3 Бінарні суміші.....	14
3 ВІДХИЛЕННЯ ІДЕАЛЬНОГО ВЕНАВІОР.....	20
3.1 Симетричні ідеальні моделювання.....	22
3.2 Скалярна концентрація та молярність.....	26
3.3 Модельні співвідношення для ідеальних сумішей.....	27
4 ФЕНОМЕНОЛОГІЧНА МОДЕЛЬ НАДЛИШКОВОЇ СТИСЛИВОСТІ.....	30
ВИСНОВКИ .....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	33

## ВСТУП

Теорія Кірквуда-Баффа (КБ) - одна з найпотужніших теорій, пов'язаних з термодинамікою сольвації та іншими властивостями розчинів. Ця теорія була введена Кірквудом і Баффом в 1951 р. Ця теорія стосується термодинамічних властивостей розчинів для молекулярного розподілу. Теорія КБ використовує інтеграл функцій радіального розподілу між молекулярними видами, наявними в розчинах, і термодинамічними властивостями розчинів, таких як стисливість, частковий молярний об'єм або похідні потенційних хімічних речовин зі змінами складних сполук, які також можна знайти в експериментальних дослідженнях.

За допомогою експериментальних термодинамічних результатів результати теоретичних чи імітаційних досліджень можуть бути проаналізовані на основі КБ, які можна порівняти безпосередньо з експериментальними результатами.

## 1 ОГЛЯД

Одна з цікавих проблем статистичної механіки - це прогнозування властивостей суміші від компонентів, які утворюють суміш. Вивчення наближення суперпозиції для структурного фактора  $S_{12}(0)$ , яке б дозволило отримати вираз для ізотермічної стисливості  $\beta_T$  з точки зору часткових параметрів монодисперсних фаз. Введення функції корекції, що визначається феноменологічний рівень (у ролі феноменологічної ізотермічної стислості) дозволяє теоретично інтерпретувати експериментальні дані щодо вимірювання надлишкової компресії.

Були використані експериментальні вимірювання швидкості звуку та відношення цієї величини від основи.

Теорія Кірквуда-Баффа (КБ) пропонує теоретичний підход до аналізу взаємодій між компонентами розчину з точки зору переважного сольвації або важливе переважне посилення на навчання, серед інших. Теорія КБ може бути використана для співвіднесення даних моделювання в інтегралах парних кореляційних функцій між компонентами системи за обсягом та експериментально спостережуваними компонентами.

## 2 ПОСТАНОВА ЗАДАЧІ

Побудова феноменологічної моделі двокомпонентної суміші із використанням статичного підходу Кірквуда-Баффа, яка б дозволила визначити через параметри парціальних характеристик (густина, стисливість).

Очікувана модель має бути практично корисною для вирішення задач, зокрема для діагностики домішкових компонентів у складних полідисперсних та мультифазних системах .

В задачах екологічної безпеки такі алгоритми є вельми актуальними для вирішення питань про необхідність очистки та вибір відповідної технології.

### 2.1 Теорія Кірквуда-Баффа

Теорія Кірквуда-Баффа (КБ) - одна з найпотужніших теорій, пов'язаних з термодинамікою сольвації та іншими властивостями розчинів. Ця теорія була введена Кірквудом і Баффом в 1951 р. Ця теорія стосується термодинамічних властивостей розчинів для молекулярного розподілу. Теорія КБ використовує інтеграли функцій радіального розподілу між молекулярними видами, наявними в розчинах, і термодинамічними властивостями розчинів, таких як стисливість, частковий молярний об'єм або похідні потенційних хімічних речовин зі змінами складних сполук, які також можна знайти в експериментальних дослідженнях.

За допомогою експериментальних термодинамічних результатів результати теоретичних чи імітаційних досліджень можуть бути проаналізовані на основі КБ, які можна порівняти безпосередньо з експериментальними результатами [1].

## 2.2 Інтеграли Кірквуда-Баффа

Теорія КБ надала безліч даних для розуміння властивостей сумішей. Теорія КБ може бути застосована до будь-якої стійкої суміші, яка містить будь-яку кількість компонентів. Зокрема, теорія забезпечує точні зв'язки для молекулярного розподілу між різними видами у розчині для відповідної термодинаміки сумішей. Основними величинами, що цікавлять теорію КБ, є інтеграли КБ:

$$G_{ij} = G_{ji} = 4\pi \int_0^{\infty} [g_{ij}^{\mu VT}(r) - 1] r^2 dr \quad (2.1)$$

де  $g_{ij}$  - відповідна функція радіального розподілу між видами  $i$  та  $j$ , а  $r$  - їх міжмолекулярне розділення. Застосовуючи теорію КБ для розуміння рішень, часто корисно порівнювати властивості реального рішення з властивостями відповідного ідеального рішення. Зокрема, відхилення від поведінки ідеального рішення дають ознаки конкретних асоціацій чи спорідненостей між компонентами розчину, які впливають на термодинаміку. Крім того, припустимо, що ідеальна поведінка для деяких компонентів може бути єдиним можливим підходом до опису рішень, що містять велику кількість компонентів, де експериментальні дані зазвичай дуже рідкісні. Отже, важливо зрозуміти природу ідеальних рішень, сформульованих теорією КБ.

Ідеальність сумішей при постійному тиску (P) і температурі (T) може бути виражена різними шкалами концентрації. Найбільш поширеною є молярна концентрація, де відповідні коефіцієнти активності є одиницею для всіх видів у всіх концентраціях розчину. Ці суміші також відомі як симетричні досконалі (CI) або досконалі розчини. ВВІ для цих розчинів може бути виражений ізотермічною стисливістю (VT) та молярними обсягами (V) чистих компонентів при однакових температурах і тиску [2].

показав, що рішення (CI), яке включає до чотирьох компонентів, задовольняють виразу  $\Delta G_{ij} = G_{ii} + G_{jj} - 2G_{ij} = 0$  для всіх пар  $i, j$ . Запропонований наступний загальний вираз для КВІ, отриманих з теорії розв'язків КБ для  $n = 1$  до 4 компонентів:

$$G_{ij}^{SI} = RTkT - Vi - Vj + Sn, \quad S = \sum_{k=1}^n pkV_2k \quad (2.2)$$

де  $R$  - константа газу, а  $\rho i = NiV$  - щільність чисельності кожного виду. Вищенаведений вираз був постульований як дійсний для будь-якої концентрації  $i$  та  $j$  в будь-якому  $n$  компоненті рішення (CI). Доведено, що цей вираз справедливий для будь-якої кількості компонентів при постійних  $T$  і  $P$ . Крім того, також визначаємо відповідні вирази для КВІ, у результаті яких отримаємо ідеальну поведінку на шкалах концентрації молярності. Потім результати ілюструються за допомогою даних, отриманих за допомогою комп'ютерного моделювання.

### 2.3 Бінарні суміші

Для бінарних сумішей ізотермічна стисливість  $\beta_T$ , похідна хімічного потенціалу розчиненої речовини можуть бути надані як:

$$\beta_T = \frac{\rho G + 1}{KbT \rho} \quad (2.3)$$

$$\mu_{SW} = \left( \frac{\partial \mu_{SS}}{\partial N_w} \right)_{T,p,N,S} = -\frac{KbT}{V\rho_w} \quad (2.4)$$

$$\mu_{SS} = \frac{p_w KbT}{p_s V} \quad (2.5)$$

де  $kB$  - константа Больцмана,  $\eta$  і  $\zeta$  задані через вираження

$$\eta = pS + pW + pSPW(GSS + GWW - 2GWS) \quad (2.6)$$

$$\zeta = 1 + pSGSS + pWGWW + pSpW_{GSSGWW-G2SW} \quad (2.7)$$

Хімічний потенціал  $\mu$  розчиненого розчину може бути виражений різними способами, використовуючи ряд різних скалярних концентрацій. Існують три основних вираження, які представлені концентраціями в вигляді мольових фракцій ( $x$ ), Моляльність ( $m$ ) або молярність ( $c$ ):

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_i^{0,x} + RT \ln f_i x_i = \mu_i^{0,x} + \mu_i^{e,x} + RT \ln x_i \\ \mu &= \mu_i^{0,c} + RT \ln \gamma_i m_i\end{aligned}\quad (2.8)$$

$$\mu = \mu_i^{0,c} + RT \ln \gamma_i c_i$$

$$\mu = \mu_i^{0,c} + RT \ln A_i p_i$$

де ( $f$ ,  $\gamma$ ,  $y$ ) означає набір коефіцієнтів активності, він використовується для кількісної оцінки відхилень від ідеальної поведінки в мольовій фракції та в мольовій та скалярній концентраціях відповідно. Остаточне рівняння - це статистичне механічне вираження хімічного потенціалу з точки зору псевдохімічного потенціалу, теплової довжини хвилі Бройля та чисельної щільності [3]:

$$\frac{\partial \mu S}{\partial x p S} = \frac{K b T}{p S (1 + p S (G_{SS} - G_{Sw}))}\quad (2.9)$$

Де  $T$  і  $P$  - константи, незалежні від концентрацій.

Коефіцієнти активності зменшуються, коли розчин розчиненого речовини дисоціює, інакше вони збільшуються, коли коефіцієнти активності розчинника розчиняються іншими видами розчину. Загальний підхід, що використовується тут для визначення необхідного СВІ, передбачає створення різних виразів, що включають похідні потенційних хімічних речовин, дійсних для реальних розчинів, з подальшим застосуванням ідеальних умов, відповідних для різних скалярній концентраціях. Розглядаючи щільність

виду як залежність від температури та всіх хімічних потенціалів. ми можемо написати:

$$d \ln p_i = \beta \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} + N_{ij}) d\mu_j \quad (2.10)$$

З вищенаведеного рівняння можна отримати ще два набори рівнянь. Якщо взяти похідні відносно  $\ln N_k$ , зберігаючи постійні  $T$ ,  $P$  та всі інші  $N_j \neq k$ , знайдемо вираз для часткових мольних об'ємів, записаних у вигляді об'ємних дробів ( $\varphi_i = \rho_i \bar{V}_i$ ),

$$\delta_{ik} - \phi_k = \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} + N_{ij}) \mu_{jk} \quad (2.11)$$

для будь-якого виду:

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_j} \right)_{T,P,N,k \neq j} = \mu_{ij} \quad (2.12)$$

Відносини до похідних на інших шкалах концентрації задаються:

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln x_j} \right)_{T,P} = \frac{\mu_{ij}}{\delta_{ij} - x_j}$$

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln m_j} \right)_{T,P,mk \neq j} = \mu_{ij} \quad (2.13)$$

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln p_j} \right)_{T,P,Nk \neq j} = \frac{\mu_{ij}}{\delta_{ij} - \phi_j}$$

які є загальними для будь-якої кількості компонентів. Як варіант, якщо починати з рівняння (2.10), а потім приймати похідні відносно тиску з усіма константами  $N_j$  і  $T$ , знаходимо:

$$RTk_T = \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} + N_{ij}) \bar{V}_j \quad (2.14)$$

Вищевказані рівняння відносять КВІ до властивостей рішення. Простіше, якщо вибрати певний вид для продовження. Вибираємо  $i = 1$  і  $k \neq 1$ , а потім



записуємо рівняння. (2.11 та 2.14) (після множення на  $\rho_1$ ) у матричній формі  $n \times n$  так, що:

$$\begin{bmatrix} \rho_1 \bar{V}_1 & \rho_1 \bar{V}_2 & \rho_1 \bar{V}_3 & \cdots & \rho_1 \bar{V}_n \\ \mu_{12} & \mu_{22} & \mu_{32} & & \mu_{n2} \\ \mu_{13} & \mu_{23} & \mu_{33} & & \mu_{n3} \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \mu_{1n} & \mu_{2n} & \mu_{3n} & \cdots & \mu_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + N_{11} \\ N_{12} \\ N_{13} \\ \vdots \\ N_{1n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_1 RT \kappa_T \\ -\phi_2 \\ -\phi_3 \\ \vdots \\ -\phi_n \end{bmatrix}. \quad (2.15)$$

Отже, ми маємо набір одночасних рівнянь, які можна легко розв'язати для надання потрібних КВІ:

$$\begin{bmatrix} 1 + N_{11} \\ N_{12} \\ N_{13} \\ \vdots \\ N_{1n} \end{bmatrix} = M_n^{-1} \begin{bmatrix} \rho_1 RT \kappa_T \\ -\phi_2 \\ -\phi_3 \\ \vdots \\ -\phi_n \end{bmatrix}, \quad (2.16)$$

де  $M_n$  - матриця з рівняння (2.15). Це підхід, який нещодавно використали для окреслення загальної процедури інверсії КБ. Після того, як відповідні похідні хімічного потенціалу використовуються в матриці  $M_n$ , вирази для КВІ, що представляють наш ряд ідеальних рішень, можуть отримати вид рівняння (2.16).

Загальне посилення на ці суміші розчинів дається наступними виразами:

$$d_{\mu_i}^{SI} = RT d \ln x_i \quad (2.17)$$

$$\mu_{ij}^{SI} = \delta_{ij} - x_j \quad (2.18)$$

Визначено, що для рішень СІ рівнянням необхідна матриця, яка зводиться до:

$$M_n^{SI} = \begin{bmatrix} \rho_1 V_1 & \rho_1 V_2 & \rho_1 V_3 & \cdots & \rho_1 V_n \\ -x_2 & 1 - x_2 & -x_2 & & -x_2 \\ -x_3 & -x_3 & 1 - x_3 & & -x_3 \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ -x_n & -x_n & -x_n & \cdots & 1 - x_n \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Обернена матриця задана через:

$$(M_n^{SI})^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -1 + \rho_1(V_1 - V_2) & -1 + \rho_1(V_1 - V_3) & \cdots & -1 + \rho_1(V_1 - V_n) \\ m_2 & 1 + \rho_2(V_1 - V_2) & \rho_2(V_1 - V_3) & & \rho_2(V_1 - V_n) \\ m_3 & \rho_3(V_1 - V_2) & 1 + \rho_3(V_1 - V_3) & & \rho_3(V_1 - V_n) \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ m_n & \rho_n(V_1 - V_2) & \rho_n(V_1 - V_3) & \cdots & 1 + \rho_n(V_1 - V_n) \end{bmatrix}, \quad (2.20)$$

Тут  $m_i = \frac{p_i}{p_1}$  - безрозмірні величини. Використовуючи цей результат у рівнянні (2.16) вирази SI для КВІ можна отримати для будь-якого  $n$  компонентного рішення, такого, що [1]:

$$N_2 sI = p_2 R T k T - [1 + p_2(V_1 - V_2)] \phi^2 + \sum_{k=1}^n (k = 3n) \quad (2.21)$$

Наведені рівняння можна додатково спростити:

$$G_{11}^{SI} = R T k T - 2V_1 + k \sum_{k=1}^n p_k V^2 k \quad (2.22)$$

$$G_{12}^{SI} = R T k T - V_1 - V_2 + \sum_{k=1}^n p_k V^2 k \quad (2.23)$$

вирази надаються пропонованим рівнянням (2.2). КВІ для інших компонентів можна отримати простою зміною індексу.

Тому цікаво спостерігати вплив поведінки змішування та її вплив на інші показники активності. Застосувавши умову  $d\mu_i$ , а потім співставивши результати, ми можемо показати, що:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_j} \right)_{T,P}^{SI} = 0, \quad \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial m_j} \right)_{T,P,m,k \neq j}^{SI} = -x_1,$$

$$\left( \frac{\partial \ln y_i}{\partial p_j} \right)_{T,P,m,k \neq j}^{SI} = \frac{V_j - V_m}{1 - \phi_j}, \quad (2.24)$$

Після інтеграції знаходять:

$$f_i^{SI} = 1, \quad \gamma_i^{SI} = \frac{\sum_{k \neq jm}}{kmj + \sum_{k \neq jmk}}, \quad \gamma_i^{SI} = \frac{Vm^0}{Vm} \quad (2.25)$$

для будь-якого  $j$ -компонента. Нульовий суперскрипт вказує на молярність або молярний об'єм розчину ( $V_m$ ) перед додаванням  $j$ -компонента. Тому  $\gamma_i$  завжди зменшується, тоді як  $vI$  буде зростати, якщо  $V_j > V_m$  і навпаки [4].

### 3 ВІДХИЛЕННЯ ІДЕАЛЬНОГО ВЕНАVIOR

Теорія КБ надає безліч даних про реальні рішення з точки зору молекулярних розподілів. Термодинамічно реальні розчини характеризуються коефіцієнтами активності. Загальні вирази щодо зміни коефіцієнтів активності можуть надавати додаткову інформацію про умови ідеальності та про те, як реальні рішення відхиляються від цих умов. Можна показати, що:

$$RTd \ln f_i = - \sum_{j=1}^n \left( N_{ij} - \sum_{k=1}^n [(x_k N_{kj}) d_{\mu j}] \right) \quad (3.1)$$

для будь-якого реального чи ідеального рішення при постійних  $T$  і  $P$ . Як варіант, рівняння (3.1) веде безпосередньо до:

$$RTd \ln \gamma_i = - \sum_{j=1}^n N_{ij} d_{\mu j} \quad (3.2)$$

для  $i > 1$  і розв'язки при постійних  $T$  і  $P$ .

$$N_{ij}^+ = N_{ij} + m_j(1 + N_{i1} - N_{i1} - N_{j1}) \quad (3.2)$$

Нарешті, рівняння (2.4) передбачене виразом:

Де температура і тиск постійні. Для всіх компонентів потрібні термодинамічно стійкі суміші розчинів. Тому зі збільшенням концентрації коефіцієнт молярної активності зменшується  $N_{ii} > 0$  і  $N_{ij} < 0$  і навпаки. Рівняння (3.1), (3.2), (3.3) можна також використовувати для отримання виразів, наведених у рівнянні (2.9).

$$RTd \ln \gamma_i = d_{\mu i} = - \sum_{j=1}^n N_{ij} d_{\mu j} = - \sum_{j=2}^n (N_{ij} - m_j N_{i1}) d_{\mu j} \quad (3.3)$$

Відхилення від ідеальної поведінки для нескінченно розчиненої речовини можна виразити через КБІ та похідних хімічного потенціалу:

$$- \left( \frac{d \partial y \ln y^2}{d \partial x} \right)_{T,P,m_k \neq 2} = (G_{22} - G_{21}) + p^{-1} \sum_{j=2}^n (G_{22} - G_{21}) \mu_j^2 \quad (3.4)$$

Тут коефіцієнт молярної активності буде зменшуватися, якщо розподіл розчинних речовин навколо центрального розчиненої речовини ( $G_{22}$ ) перевищить розподіл первинного розчинника навколо розчиненої речовини ( $G_{21}$ ), але збільшиться, якщо розподіл інших ( $G_{2j}$ ) перевищує розподіл первинного розчинника навколо розчиненої речовини [5].

Можна також переписати звичайні вирази КВІ для бінарних рішень, щоб підкреслити схожість з виразами SI. Це корисно, оскільки реальні часткові молярні об'єми часто не залежать від складу. Зміни активності розчинених речовин диктують зміну реальних КВІ від виразів SI. Тут можна знайти, що для реальних рішень:

$$G_{12} = RTkT + \frac{S_2 - \bar{V}_1 - \bar{V}_2}{1 + f_{22}} \quad (3.5)$$

$$G_{11} = RTkT + \frac{S_2 - \bar{V}_1 - \bar{V}_2}{1 + f_{22}} - \frac{f_{22}p_1}{(1 + f_{22})} \quad (3.6)$$

Другий член у правій частині рівняння (2.15) завжди негативний і зазвичай домінує над першим членом. І другий, і третій доданки у рівняння (2.16) можуть бути негативними чи позитивними. Альтернативно, можна виразити вищезазначені КВІ та відхилення від їх ідеальних значень, використовуючи вираз КВ для  $f_{22}$ . Отже [6]:

$$G_{ij} = RTkT(S_2 - \bar{V}_i - \bar{V}_j)(1 + x_1 p_2 \Delta G_{12}) + \delta_{ij}(1 - xi)\Delta G_{12} \quad (3.7)$$

Вищенаведені рівняння показують, що вирази для КВІ в реальних рішеннях насправді сильно пов'язані з виразами SI при найбільш умовах. Також знаходимо:

$$\Delta G_{12} = \frac{G_{22} - (RTkT + S_2 - 2V_2)}{\phi_{21}} \approx G_{22} - G_{22}^{SI} \frac{12}{\phi} \quad (3.8)$$

Де наближення має бути справедливим, коли часткові молярні об'єми суттєво не змінюються залежно від складу. Вищезазначені співвідношення можуть бути корисними для моделювання відхилень від поведінки ідеального рішення - як отримано, наприклад, з використанням теорії Дебая - Хюккеля [7].

### 3.1 Симетричні ідеальні моделювання

КВІ представляють інтеграли між різними видами в розчині, тісно пов'язані з потенціалом середньої сили ( $W_{ij} = -RT \ln g_{ij}$ ) між видовими парами, отриманими після усереднення по всіх інших молекулах в системі, включаючи інші молекули  $i$  та  $j$ . Представляємо деякі з останніх результатів молекулярної динаміки, використовуючи силові поля, спеціально розроблені для відтворення експериментальних КВІ. Були вивчені дві бінарні системи, що відображають близьку до поведінки СІ. Перший - класичний приклад бензолу і толуолу.

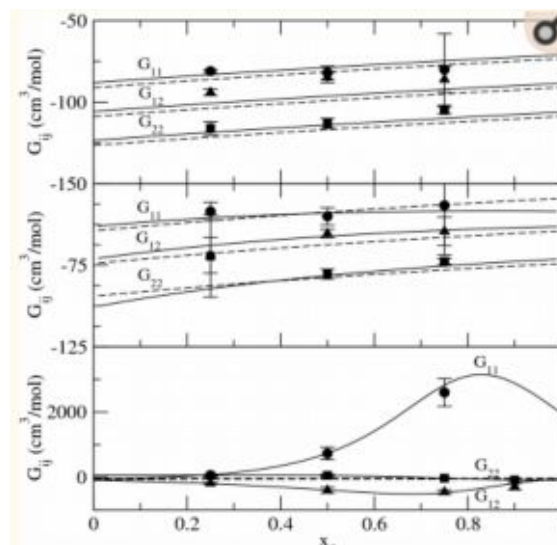


Рис 3.1- КВІ для сумішей бензолу (1) і толуолу (2) при 313 К (верх), метанетіолу (1) і диметилсульфіду (2) при 288 К (середина), а також метанолу (1) і бензолу (2) при 308 К (дно). Експериментальні КВІ відображаються у вигляді суцільних ліній для  $G_{11}$  (кола),  $G_{22}$  (квадрати) та

G12 (трикутники), тоді як пунктирні лінії представляють результати рішення СІ [Рис. 2.2], і символи відповідають даним моделювання.

В рис 3.1 наочно показано, що в рамках статистичних помилок моделювання відтворюють правильні КВІ для обох сумішей. Крім того, значення інтегралів близькі до прогнозованих для розчинів СІ, використовуючи чисті молярні об'єми 91, 109, 54 та 74 см<sup>3</sup>/моль для бензолу, толуолу, метанетіолу та диметилсульфіду відповідно.

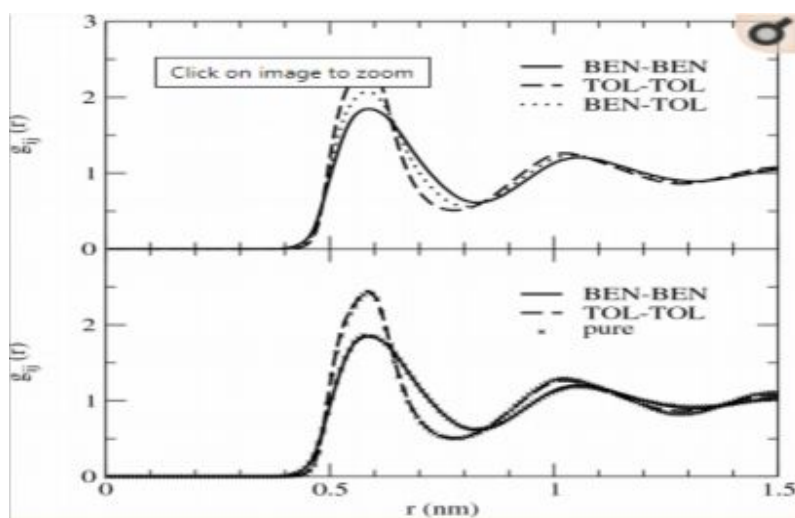


Рис 3.2-Центр отриманий при моделюванні бензолу (1) та толуолу (2) при 313 К. для мольної частки  $x_2 = 0,5$  відображаються у верхній панелі. для мольної частки  $x_2 = 0,5$  порівнюють з розподілами, отриманими для чистих розчинників при тій же температурі на нижній панелі.

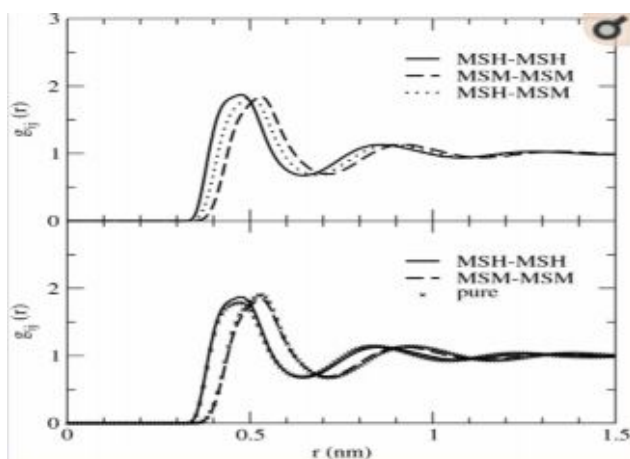


Рис 3.3 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні метанетіолу (1) та диметилсульфіду (2) при 288 К. На верхній панелі відображаються для мольної частки  $x_2 = 0,5$ . Для мольної частки  $x_2 = 0,5$  порівнюють з розподілами, отриманими для чистих розчинників при тій же температурі на нижній панелі [8].

Для порівняння також включили модельовані та експериментальні результати для неідеального розчину, що включає суміш одного з перерахованих вище компонентів бензолу з метанолом (МОН). Очевидно, що експериментальні КВІ вказують на значну нежиттєздатність, особливо при високих мольних частках бензолу. Це відтворюється за допомогою симуляцій.

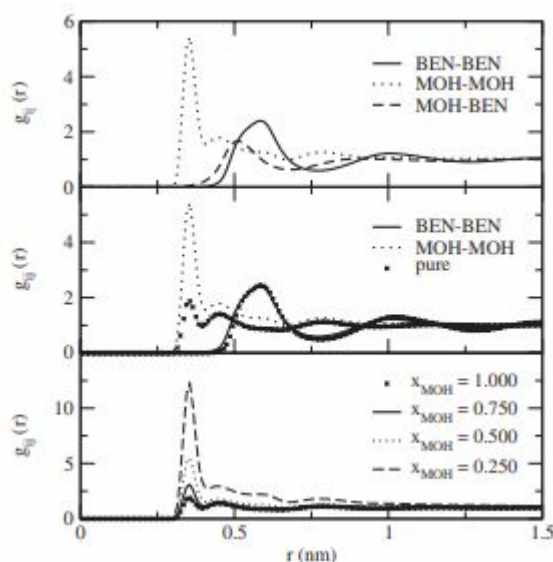


Рис 3.4 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні бензолу (1) та метанолу (2) при 308 К.

Суміші BEN-TOL і, певною мірою, MSH/MSM, як очікується, проявлятимуться близько до ідеальної поведінки. Навпаки, поведінку сумішей BEN/MSH було б важче передбачити, використовуючи основні хімічні принципи. Ми провели додаткові симуляції та виявили, що четвертинна суміш BEN / TOL / MSH / MSM при  $x_i = 0,25$  також проявляє майже ідеальну поведінку. Ентальпія змішування незначна ( $\beta_{HM} = 0,00$ ). На



жаль, експериментальних даних для цієї суміші немає, але симуляції дозволяють припустити, що це було б цікавою сумішшю для дослідження для дослідження та що ідеальна поведінка не обмежується тривіальними розчинами з невеликою кількістю компонентів [9].

Таблиця 1 - Модельовані та експериментальні значення  $\Delta G_{ij}$  для еквімолярних бінарних та четвертинних розчинів. (Орієнтовні помилки відображаються в дужках.)

System	$\Delta G_{ij}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	
	Simulated	Experimental
<i>n</i> =2		
BEN-TOL	-25(3)	-1
MSH-MSM	10(7)	-10
BEN-MOH	1584(159)	1570
<i>n</i> =4		
BEN-TOL	-90(6)	
BEN-MSH	-5(8)	
BEN-MSM	-52(5)	
TOL-MSH	-14(13)	
TOL-MSM	-68(3)	
MSH-MSM	-43(10)	

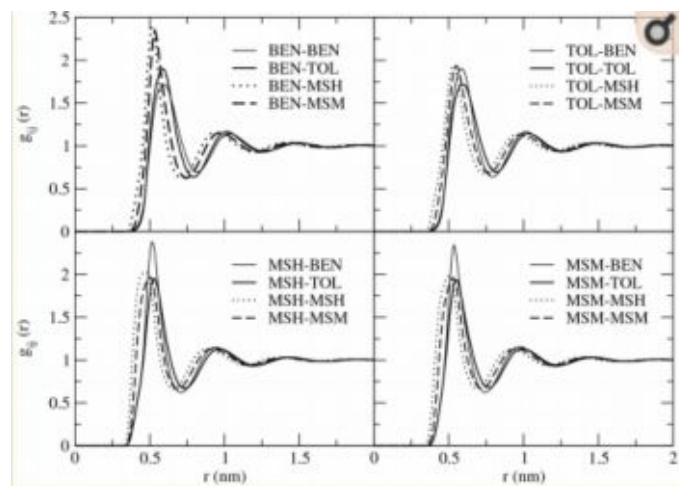


Рис 3.5 - Центр на основі маси, отриманий при моделюванні четвертинної суміші ( $x_i = 0,25$ ) бензолу, толуолу, метанетіолу та диметилсульфіду при 300 К.

На рис. 3.6 та таблиці 1 наведено порівняльну характеристику модельованого та експериментального  $\Delta G_{ij}$  для всіх розглянутих тут сумішей. На

модельованих і, імовірно, експериментальних КВІ, зображених на рис. 3.5, чітко розмежовано ідеальну та ненідеальну поведінку. Хоча змодельовані значення  $\Delta G_{ij}$  для різних пар компонентів можуть відрізнятися від значення нуля СІ, але ці відмінності є незначними порівняно зі змінами, які спостерігаються для неідеальних розчинів - якщо припустимо, що в одному з них добре параметризоване силове поле. Це можливо, що КВІ або  $\Delta G_{ij}$  для сумішей розчинів можуть бути використані для визначення різноманітності поведінки розчину. Однак для цього потрібен детальний аналіз великої кількості розчинних сумішей і виходить за межі поточного дослідження.

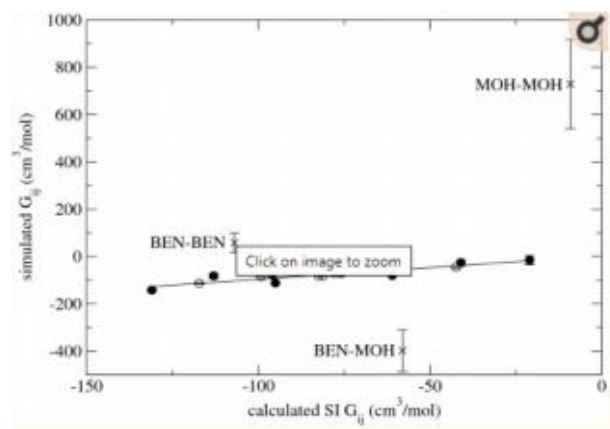


Рис 3.6 - Порівняння між імітованими КВІ та СІ КВІ для двох бінарних ідеальних розчинів (відкритих кіл), одного неідеального бінарного розчину та одного четвертинного розчину використовуваного в цьому дослідженні. Всі дані стосуються еквімолярних сумішей.

### 3.2 Скалярна концентрація та молярність

Ідеальні умови залежать від скалярної концентрації. Для оптимальної поведінки в концентраціях відносини повинні приймати такі рішення:

$$d_{mi}^{ul} = RT d \ln m_i \quad (3.9)$$

$$\mu_{ij} \text{Im} = \delta_{ij} \quad i, j \neq 1 \quad \mu_{1j} \text{Im} = -m_j \quad (3.10)$$

Де останнє отримано з рівняння Гіббса-Дюема при постійних  $T$  і  $P$ . Очевидно, що додавання  $j$  не впливає на молалітність  $i$ , якщо  $i = j$ . Вищенаведені вирази можна використовувати в матриці, показаній у рівнянні 1.9, щоб отримати вирази для КВІ, які необхідні для ідеальності за шкалою молалітності. Єдина додаткова проблема полягає в тому, що розв'язування рівняння 10 надає лише КВІ первинному розчиннику 1, який займає унікальну позицію за шкалою молярності. Однак, обираючи  $i = 2$  і  $k \neq 1$  в рівняннях 1.5, 1.8 подано новий набір рівнянь, який можна розв'язати так само, як і раніше, щоб створити вирази для  $i, j \neq 1$ . Ми не будемо представляти всі матриці в інтересах стислості. Кінцеві результати є:

$$G_{11}^{\text{lm}} = RTkT + S'n - \frac{1}{p_1}, \quad S'n = \sum_{k=2}^n p_k V_k^2$$

$$G_{1j}^{\text{lm}} = G_{j1}^{\text{lm}} = RTkT - V_j + S'n \quad (3.11)$$

$$G_{1j}^{\text{lm}} = RTkT - V_j - V_j + S'n$$

Вищенаведені вирази можна узагальнити, встановивши  $V_1 = 0$ , щоб дати:

$$G_{1j}^{\text{lm}} = RTkT - V_j - V_j + S'n - \delta_{i1} \delta_{i1} p - 11 \quad (3.12)$$

що справедливо для будь-якої кількості компонентів.

### 3.3 Модельні співвідношення для ідеальних сумішей

Щоб продемонструвати, що рівняння (2.1) (3.12) справді правильне, ми отримуємо відповідні вирази, використовуючи різні КВІ, що містять ідеальні рішення. Це забезпечує правильну інверсію символічної матриці. Поєднання рівняння 2.4, відкриття:

$$RTd \ln p_i = d_{\mu i}^{\text{IC}} + \sum_{j=1}^n p_j (RTkT - V_0) d_{\mu j}^{\text{IC}} \quad (3.14)$$

Використовуючи рівняння Гіббса - Дюема при константах  $T$  і  $P$ ,  $\sum j p d\mu_j = 0$ , термін підсумовування зникає і потрібне співвідношення отримано.

Для доказування ідеальності за шкалою молярності можна почати з рівняння 4, усунути  $d\mu_1$  за допомогою відношення Гіббса - Дюема, а потім перетворити на молаліти, використовуючи  $d \ln m_i = d \ln p_i - d \ln p_1$  щоб надати такий вираз: 1, 23, 4:

$$RTd \ln m_i = \sum_{j=2}^n (\delta_{ij} + N + ij) d\mu_j \quad (3.15)$$

для  $i=2, \dots, n$ . Використання КВІ для рішень рівняння 3.12 знаходимо, що  $N+ij=0$  для всіх  $i$ . Тому рівняння А1 підкоряється.

Нарешті, для рішень SI ми почнемо з рівняння 2.4 і перетворити на молярність, щоб надати вираз:

$$RTd \ln m_i = \sum_{j=2}^n (\delta_{ij} + Nij + \delta 1j) d\mu_j \quad (3.16)$$

Використовуючи вирази SI КВІ, представлені у рівнянні 2.2 і відношення Гіббса - Дюема, це зводиться до:

$$RTd \ln m_i = d_{\mu i}^{SI} - d_{m_i}^{SI} \quad (3.17)$$

Зазначаючи, що зміни мольних фракцій можна записати у вигляді:

$$d \ln x_i = d \ln m_i - \sum_{j \neq i} d \ln m_j \quad (3.18)$$

та за допомогою рівняння відведення дає

$$RTd \ln x_i = d_{\mu i}^{SI} - d_{m_i}^{SI} - \sum_{j=1}^n (d_{\mu i}^{SI} - d_{m_i}^{SI}) \quad (3.19)$$

Можна також продемонструвати, що вирази КВІ для рішень SI є правильними, застосувавши їх до встановлених зв'язків для бінарних рішень. Похідні хімічного потенціалу розчинних речовин для двійкової системи розчинника (1) та розчинної речовини (2) задаються через:

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} = \frac{p_1 + p_2}{p_1 + p_2 + p_1 p_2 \Delta G_{12}} = \frac{1}{x_2 p_1 \Delta G_{12}}$$

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \ln m_2} \right)_{T,P} = \frac{1}{1 + N_{22}^+} = \frac{1}{1 + m_2 (1 + p_1 \Delta G_{12})} \quad (3.20)$$

Похідні, наведені вище, зменшуються після вставки відповідних виразів КВІ. Це також стосується відповідних виразів, які описують потрійний та четвертинний розв'язки. Крім того, вирази КВІ для ідеальних рішень в основному є результатом правильних виразів для часткових мольних об'ємів і стисливості для розчинів з будь-якою кількістю компонентів. Це можна показати, вставивши ідеальні вирази КВІ в рівняння 2.5 для часткових мольних об'ємів та в рівняння 2.8 для стисливості [10].

#### 4 ФЕНОМЕНОЛОГІЧНА МОДЕЛЬ НАДЛИШКОВОЇ СТИСЛИВОСТІ.

Зокрема, суміш тетрахлориду вуглецю/хлороформу можна вважати одним з найкращих експериментальних приблизних умов умови ідеальності. Дійсно, молекули тетрахлориду вуглецю та хлороформу мають схожі мольні об'єми 96,5 см<sup>3</sup> / моль для ССl<sub>4</sub> та 80,0 см<sup>3</sup> / моль для СНCl<sub>3</sub> та щільність 1,59 г / см<sup>3</sup> для ССl<sub>4</sub> та 1,49 г / см<sup>3</sup> для СНCl<sub>3</sub>, що відрізняються лише для субституації атома хлору з воднем. Навіть якщо СНCl<sub>3</sub> є слабополярною молекулою, ми не очікуємо, що електростатичні взаємодії будуть досить сильними для створення локальної координації, стабільної у часовій шкалі, характерній для цього експерименту.

Теорія КБ передбачає вираження ізотермічної стисливості при с.с. кореляційні інтеграли, а саме:

$$\beta_T^{(KB)} = \frac{1}{\rho_1 \rho_2 k_b T} \frac{1 + \rho_1 G_1 + \rho_2 G_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 G_2 - G_{12}^2)}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 + G_2 - 2G_{12}^2)} \quad (4.1)$$

де, -  $\rho_1, \rho_2$  - щільність монодисперсних фаз;  $k_B$  - став Больцманом;  $T$  - температура;  $G_{ij}$  - інтеграли кореляції

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij}(r) - 1) 4\pi r^2 dr \quad (4.2)$$

$g_{ij}(r)$  - функції часткового розподілу

Закон Рауля дозволяє нам визначити «ідеальне» значення  $\beta_T^{(0)}$

$$\beta_T^{(0)} = x\beta_T^{(1)} + (1-x)\beta_T^{(2)} \quad (4.3)$$

де  $\beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}$  - ізотермічна стисливість

Ізотермічний надлишок стисливості можна записати так:

$$\Delta\beta = \beta_T - \beta_T^{(0)} \quad (4.4)$$

і тому:

$$\Delta\beta_T = \frac{1}{\rho_{12}} \cdot \frac{\rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)} - \left(\frac{S_{12}}{kT}\right)^2}{\rho_2 \beta_T^{(2)} \cdot x^2 - x(1-x) \frac{S_{12}}{kT} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)}} - x\beta_T^{(1)} - (1-x)\beta_T^{(2)} \quad (4.5)$$

$S_{12}(0)$  - структурний фактор;  $x$  – мольна доля.

Щільність повинна інтерполюватися поліномами з коефіцієнтами, визначеними за допомогою альтернативних джерел. А саме у випадку бінарної суміші  $\text{CCl}_4 / \text{CHCl}_3$  -  $\rho_{12} = 1,57655 - 0,08001x - 0,022333x^2$

Аналізуючи поведінку надлишків стисливості, можна прийняти, що поліноміальна поведінка впливатиме на відповідний характер фактора часткової структури  $S_{12}$ . У такий спосіб ми ставимо[11]:

$$S_{12} = \frac{\lambda}{A+Bx+Cx^2} \quad (4.6)$$

Де  $\lambda$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - може бути жорстко виражено через параметри, що відносяться до систем відліку. Використовуючи рівняння (5.5), знаходимо фактор часткової структури  $S_{12}(0)$ . На рис. 5.1 відповідні дані нанесені на  $x$ .

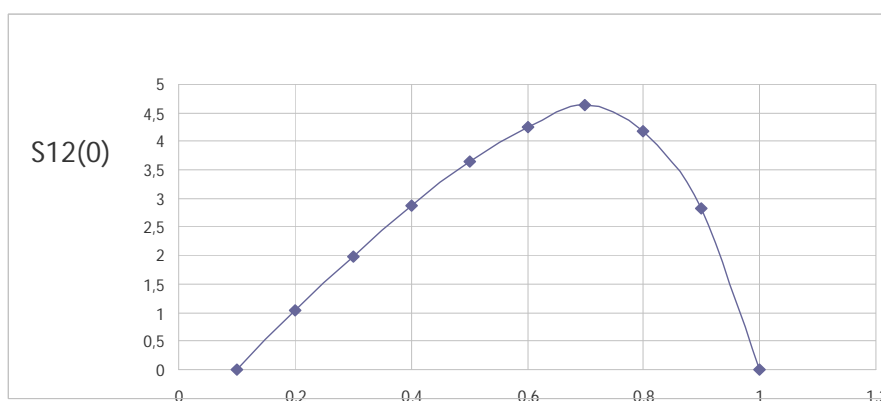


Рисунок 5.1 - Графік залежності структурного фактора  $S_{12}(0)$  від концентрації компонентів (для розчину  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ ).

## ВИСНОВКИ

Запропоновано феноменологічний підхід до параметризації легуючого компонента у двокомпонентній суміші. Використовуючи знайоме відношення Кірквуда-Буффа та феноменологічну інформацію про надлишок стисливості, ми вводимо поліноміальну інтерполяцію або для коефіцієнта стисливості, або для коефіцієнта структури бінарної суміші.

Ми показуємо, що обидва символи можуть бути задовільно описані поліномами квадратної свердловини (або зворотними квадратними колодязями), коефіцієнти яких виражені в параметрах, що відносяться до систем відліку.

Розроблений підхід застосовано до бінарної суміші  $\text{CCl}_4 / \text{CHCl}_3$  і демонструє достатньо задовільні результати.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. F. Aliotta, J. Gapinski, R.C. Ponterio Excess compressibility in binary liquid mixture. //J.Chem. Phys. - 2007. – 126. - 224508.
2. O. Redlich and A.T. Kister Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution. //Ind. Eng. Chem. - 1948.- 40.- p. 345-348.
3. Jean-Pierre Hansen, Ian R. McDonald Theory of Simple Liquids. - Academic Press, 1976. – 426 p.
4. Gerasymov O.I. Scattering of external radiation's in statistical systems. Solved models. - Odessa: Mayak publishers, 1999. - 284 p.
5. Герасимов О.І. Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці. - Одеса: "Екологія", 2008. - 84 с.
6. Герасимов О.І., Співак А.Я. Окремі задачі фізики м'якої матерії, наукова монографія. 2019. 200 с.
7. Герасимов О.І., «Технології захисту навколишнього середовища», підручник, 2018 .300 с.
8. Gerasymov O.I. Structure and Photonics of discrete meso-scaled anisotropic systems Monography / Odesa State Environmental University. Odesa: TES, 2018, 242p.
9. Sreenivasan, K. R.; Meneveau, C. (2016). " Physics and fractal structures". Journal of Fluid Mechanics. 173: 357–386 p.
10. Гольдберг А.А., Островський І.В., Розподіл значень мезоморфних функцій, М., 1970 – 86 с.
11. Falconer K.J. Fractal Geometry. Mathematical Foundations and Applications J.Wiley&Sons, 1995.- 288 p.